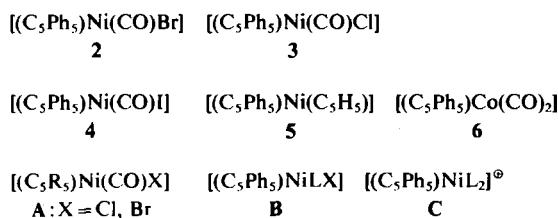


erwartet in Lösung und im festen Zustand paramagnetisch. Das Magnetische Moment (Dichlormethan, Evans-Methode) beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2.9$ B.M. Das Magnetische Moment des Festkörpers wurde bei 25°C zu $\mu_{\text{eff}} = 3.2$ B.M. bestimmt.



Pentaphenylnickelocen **5** lässt sich bei +0.085 V und +0.98 V (SCE) in Dichlormethan reversibel zum Mono- bzw. Dikation oxidieren (Abb. 1). Die Oxidationspotentiale sind wenig gegenüber denen des unsubstituierten Nickelocens (-0.02 V, $+ \approx 0.9$ V unter gleichen Bedingungen) verschoben. Die deutlich größere Stabilität des Pentaphenylnickelocinium-Dikations im Vergleich zu der von $[Ni(C_5H_5)_2]^{2+}$ ist wahrscheinlich durch den sterisch sehr anspruchsvollen Pentaphenylcyclopentadienylring bedingt. Im Gegensatz dazu sind es elektronische Effekte, die die Stabilität des entsprechenden permethylierten Dikations bewirken^[11].

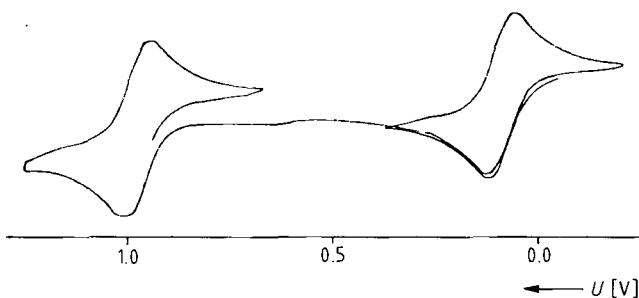


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **5** in $CH_2Cl_2/[Bu_4N]PF_6$; Pt-Elektrode, 100 mVs^{-1} .

Die Reaktion von C_5Ph_5Br mit Octacarbonyldicobalt in THF führt zu einem Produktgemisch, aus dem wir keine Pentaphenylcyclopentadienyl-Komplexe isolieren konnten. Jedoch konnten wir durch Umsetzung von C_5Ph_5Br mit $K[Co(CO)_4]$ in guter Ausbeute Dicarbonylpentaphenylcyclopentadienylcobalt **6** darstellen^[12]. Auch diese Verbindung zeichnet sich im Vergleich zu den entsprechenden C_5H_5 - und C_5Me_5 -Verbindungen durch eine bemerkenswerte thermische Stabilität aus. Sie ist z. B. bei 180°C im Hochvakuum sublimierbar, jedoch auch im festen Zustand ziemlich oxidationsempfindlich. Vorläufige Untersuchungen haben gezeigt, daß **6** sich als Edukt für die photochemische Darstellung von Cyclooctadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt und wahrscheinlich einer Reihe analoger Bis(olefin)-Komplexe eignet.

Fünf Phenylgruppen scheinen Cyclopentadienyl-Komplexe noch viel stärker zu stabilisieren als fünf Methylgruppen. Wir haben jetzt gefunden, daß die oxidative Addition von Halogenpentaphenylcyclopentadienen auch ein einfaches Syntheseprinzip für C_5Ph_5 -Komplexe von 4d- und 5d-Metallen ist.

Eingegangen am 6. September 1985 [Z 1454]

[1] Siehe zum Beispiel P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121; P. M. Maitlis, *ibid.* 11 (1978) 301; R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* 20 (1976) 155.

- [2] J. Powell, N. I. Dowling, *Organometallics* 2 (1983) 1742.
- [3] R. Zhang, M. Tsutsui, *Youji Huaxue* 1982, 435; *Chem. Abstr.* 98 (1983) 198374q.
- [4] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4259.
- [5] S. McVey, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1965, 4312.
- [6] Wir haben C_5Ph_5Br und C_5Ph_5Cl aus Tetracyclon im 50 g-Maßstab hergestellt (siehe zum Beispiel A. K. Youssef, M. A. Ogliaruso, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2601; W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *Chem. Ber.* 101 (1968) 69; K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 445 (1925) 266).
- [7] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) 77.
- [8] Arbeitsvorschrift: 1: 5.0 g (9.5 mmol) C_5Ph_5Br werden in 30 mL wasserfreiem THF mit 1.25 mL (9.6 mmol) $Ni(CO)_4$ versetzt und 24 h gerührt. Der entstandene rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 5.2 g (90%). Das Produkt enthält wenig **2** und ist in dieser Form für weitere Umsetzungen geeignet. – 2: Durch 1 h Begasen einer Suspension von **1** in THF mit CO bei 25°C erhält man eine dunkelrote, klare Lösung. Das Lösungsmittel wird mit CO abgeblasen, und das rotbraune Produkt wird kurz im Hochvakuum getrocknet. IR (KBr): 2047 cm^{-1} ($\nu(CO)$). – 1, Cl statt Br: Aus 1.0 g (2.1 mmol) C_5Ph_5Cl und 0.27 mL (2.1 mmol) $Ni(CO)_4$ in 10 mL THF, 50°C, analog zur Herstellung von **1**. Ausbeute 0.99 g (88%), korrekte C,H-Analyse. – 3: Durch Begasen von **1**, Cl statt Br, mit CO wie für **2** beschrieben. IR (KBr): 2052 cm^{-1} ($\nu(CO)$). – 4: 200 mg (0.33 mmol) **2** werden in Aceton suspendiert und mit NaI im Überschuß versetzt. Nach 5 h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, ungelöstes NaI und NaBr werden abfiltriert, und die Lösung wird eingeeignet. Ausbeute 180 mg (83%). IR (KBr): 2039 cm^{-1} ($\nu(CO)$). Der massenspektroskopisch kontrollierte Bromid/Iodid-Austausch ist vollständig.
- [9] Komplexe des Typs **B** bilden sich aus **1** mit stöchiometrischen Mengen L , z. B. tertiären Phosphiten, bei Raumtemperatur in Dichlormethan. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether. Ausbeuten ca. 70%. Kationische Komplexe **C** entstehen aus **1** mit L im Überschuß in Gegenwart von $TiBF_4$ in Dichlormethan. Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule mit Aceton. Ausbeuten ca. 80%.
- [10] Arbeitsvorschrift: 5: 300 mg (0.26 mmol) **1** werden in 10 mL frisch destilliertem THF suspendiert und mit 140 mg (0.52 mmol) Thalliumcyclopentadienid versetzt. Nach 2 h wird die grüne Lösung filtriert und eingengt. Reinigung durch zweimalige Chromatographie unter Stickstoff an Kieselgel mit THF. Nach Abdestillieren des Laufmittels erhält man 260 mg (88%) **5** als olivgrünes, mikrokristallines Pulver. Korrekte C,H-Analyse. MS (EI, 70 eV, 160°C) m/z 568 (M^+ , ^{59}Ni).
- [11] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* 92 (1980) 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 640.
- [12] Arbeitsvorschrift: 6: Man löst 0.69 g (3.3 mmol) $K[Co(CO)_4]$ in 50 mL THF. Nach Zugabe von 1.72 g (3.3 mmol) C_5Ph_5Br röhrt man 3 d bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rotbraune Rückstand bei +10°C über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Laufmittel: zuerst Hexan, dann Ether-Dichlormethan 1:1. Der Dicarbonyl-Komplex **6** wird als purpurne Lösung eluiert, durch deren Einengen man 1.50 g (81%) **6** als rotbraunes, mikrokristallines Pulver erhält. Das Produkt ist luftempfindlich und kann durch Sublimation bei 180°C im Vakuum gereinigt werden. Korrekte C,H-Analyse. IR (CH_2Cl_2): 2010, 1952 cm^{-1} ($\nu(CO)$). MS (EI, 70 eV, 25°C) m/z 560 (M^+).

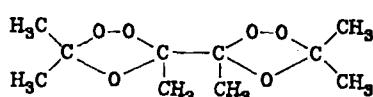
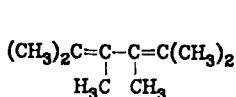
Ein stabiles Diozonid eines konjugierten Dienens durch Ozonolyse von 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien auf Polyethylen

Von Karl Griesbaum* und Willi Volpp

Stabile Diozonide von konjugierten Dienen waren bisher nicht bekannt. Die Diozonide von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Isopren konnten zwar in Pentan erhalten werden, aber sie zersetzen sich beim Versuch, sie zu isolieren, explosionsartig^[1]. Da Ozonide durch Methylsubstituenten stabilisiert werden, wurde auch die Ozonolyse der Titelverbindung **1** in Pentan versucht, jedoch kein Ozonid erhalten^[2]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung,

[*] Prof. Dr. K. Griesbaum, Dipl.-Chem. W. Volpp
Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

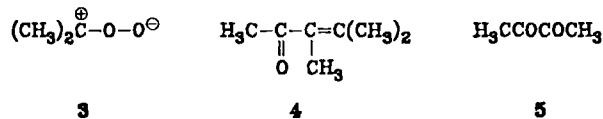
daß tetrasubstituierte Olefine normalerweise keine Ozonide liefern^[3]. Vor kurzem haben wir nun gefunden, daß auf Polyethylen auch solche Olefine Ozonide bilden, bei denen andere Methoden versagen^[4].



1

2

Die Ozonolyse von 1 auf Polyethylenpulver bei -75°C und anschließende chromatographische Trennung des Rohproduktes (wassergekühlte Säule $3 \times 62 \text{ cm}$, 200 g Kieselgel; *n*-Pantan/Diethylether 20 : 1, ca. 14 mL/min) ergab in ca. 43% Ausbeute ein Gemisch von zwei Diozoniden der Struktur 2, bei denen es sich vermutlich um das *meso*- und das *rac*-Isomer handelt. Diese konnten durch HPLC (Säule 3.2 \times 12 cm, Lichrosorb Si 60, Korngröße 5 μm ; *n*-Pantan/Diethylether 20 : 1, ca. 7.5 mL/min) getrennt, jedoch noch nicht stereochemisch zugeordnet werden. Jedes der Isomere ergab einen positiven Peroxidtest, korrekte Werte bei der Elementaranalyse, ein $(M+1)^{\oplus}$ -Ion bei m/z 235 bei der Cl/MS-Analyse, zwei Quartetts ($\delta = 1.30, 1.43 (J=0.64 \text{ Hz})$ bzw. $\delta = 1.30, 1.40 (J=0.61 \text{ Hz})$) sowie ein Singulett (jeweils $\delta = 1.52$) im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , TMS), drei Quartetts ($\delta = 20.16, 23.12, 24.94$ bzw. $\delta = 20.13, 23.41, 24.93$) und zwei Singulette ($\delta = 108.98, 109.60$ bzw. 108.88, 109.76) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS) und keine Carbonylabsorption im IR-Spektrum. Die beiden Ozonide unterscheiden sich deutlich in den Schmelzpunkten (51°C und $<-60^{\circ}\text{C}$). Bei -20°C sind beide Ozonide monatelang stabil; bei Raumtemperatur beginnt dagegen nach einigen Stunden Zersetzung. Die Reduktion eines Gemisches der beiden Isomere 2 mit LiAlH_4 ergab *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol sowie 2-Propanol; mit Triphenylphosphan reagiert 2 zu einem Gemisch aus Aceton, Biacetyl 5 und Essigsäureanhydrid.



Es ist bekannt, daß 1 von Ozon zu 3, 4 und 5 gespalten wird^[2,5]. In Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß Carbonyloxide mit nicht-aktivierten Ketonen keine Cycloadditionen eingehen^[3], reagiert das Carbonyloxid 3 in Pentan mit sich selbst zu Di-, Tri- und Oligomeren^[2]. Bei der Ozonolyse von 1 auf Polyethylen bleiben dagegen die Primärfragmente 3, 4 und 5 offenbar an der Stelle ihrer Entstehung fixiert, so daß 3 nicht mit sich selbst reagieren kann und damit indirekt zur Cycloaddition mit den Keto-Gruppen in 4 und/oder 5 gezwungen wird.

Eingegangen am 25. September 1985 [Z 1469]

[1] K. Griesbaum, H. Keul, G. Zwick, unveröffentlicht.

[2] K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3041.

[3] P. S. Bailey: *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 25ff.

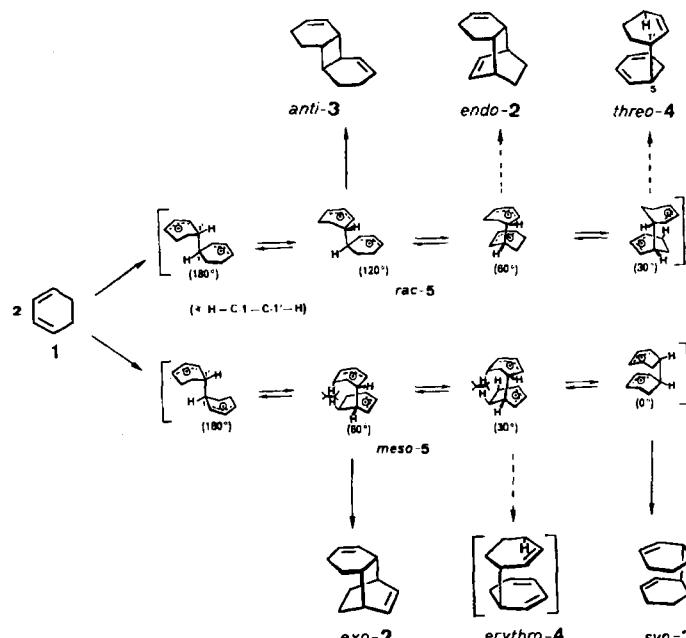
[4] K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5309.

[5] K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.*, im Druck.

Mechanismus der thermischen 1,3-Cyclohexadien-Dimerisierung: Eine nicht-konzertierte Diels-Alder-Reaktion zum *exo*-[4 + 2]-Addukt sowie eine neuartige [6 + 4]-En-Reaktion**

Von Frank-Gerrit Klärner*, Barbara M. J. Dogan,
Otto Ermer, William von E. Doering und Martin P. Cohen

Bei der thermischen Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadien 1 wurde eine neuartige stereospezifische [6 + 4]-En-Reaktion beobachtet, die mit [2 + 2]- und den schon bekannten [4 + 2]-Cycloadditionen^[1] konkurriert. Das Studium der Druckabhängigkeit (bis 7 kbar) ergab relativ große Unterschiede in den Aktivierungsvolumina, die unter anderem mit einer nicht-konzertierten Diels-Alder-Dimerisierung zum *exo*-Addukt erklärbar sind.



Schema 1.

Oberhalb 150°C dimerisiert 1 zu den [4 + 2]-Diels-Alder-Addukten *endo*- und *exo*-2^[1]. Unterhalb 150°C entstehen daneben noch die [2 + 2]-Cycloaddukte *syn*- und *anti*-3 sowie ein weiteres, noch unbekanntes Dimer (bei 110°C im Verhältnis 74.3 : 11.4 : 4.1 : 2.5 : 7.7). Das Produktgemisch läßt sich gaschromatographisch trennen, und *endo*- und *exo*-2 sowie *syn*- und *anti*-3 können durch Vergleich mit authentischen, auf unabhängigem Weg dargestellten Proben^[2] identifiziert werden. Beim bisher unbekannten Dimer handelt es sich – wie die Spektren und der Abbau zu 3-Vinylcyclohexen (via Diels-Alder-Addition mit Acetyldicarbonsäuredimethylester und anschließende Alder-Rickert-Spaltung) ergaben – um ein Isomer von 5-(2-Cyclohexenyl)-1,3-cyclohexadien 4^[3]. Eine Klärung der Stereochemie an C-5 und C-1' erbrachte die Kristallstruktur-

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. B. M. J. Dogan, Priv.-Doz. Dr. O. Ermer
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. W. von E. Doering, Dr. M. P. Cohen
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge MA 02138 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der National Science Foundation (USA) gefördert.